Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0020

Über die Kohlenoxyd- und Kohlensäurespaltung der α-Phenoxyzimmtsäuren.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Theodor Biesenbach,

Apotheker aus Düsseldorf.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1905.

Referent: Herr Prof. Dr. Stoermer.

Einleitung.

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit ungesättigter Seitenkette lassen sich zuweilen aus den entsprechenden Säuren darstellen, indem diese beim Erhitzen Kohlensäure abspalten.

Das Anfangsglied in der Reihe derartiger Verbindungen, das Styrol, entsteht beispielsweise nach P. Eberhardt[1] in sehr guter Ausbeute durch Erhitzen und langsame Destillation der entsprechenden ungesättigten Säure, der Zimtsäure, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH = CH . COO\,H$$

$$= C_6H_5 . CH = CH_2 + CO_2.$$

Die im Benzolkern substituierten Styrole sind in derselben Weise mehrfach dargestellt worden, z. B. p-Aminostyrol.[2]

Aber auch für in der Seitenkette substituierte Styrole ist diese Methode anwendbar.

So erhielten zum Beispiel S. Ruhemann und Fred Beddow[3] das

α-Phenoxystyrol

$$C_6H_5 . C(OC_6H_5) = CH_2$$

1) B. 23, 3269 (1890).

2) A. Bernthsen & Bender, Ber. 15, 1982 (1882).

3) C.-Bl. 1900, II, 247.

sowie dessen Homologe, indem sie die β-Phenoxyzimmtsäure resp. deren Homologe erhitzten.

Kürzlich wurde auch diese Methode im hiesigen Laboratorium von O. Kippe[1] benutzt, um von der α-Phenoxyzimmtsäure zum ω-Phenoxystyrol zu gelangen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5O.C.\boxed{COO}H \\ \quad\quad\quad\;\, \| \\ \quad C_6H_5.CH \end{array}$$

$$= C_6H_5CH = CH.OC_6H_5 + CO_2.$$

Während bei all diesen Untersuchungen von den betreffenden Forschern immer nur eine Abspaltung von Kohlensäure beobachtet wurde, gelang es mir festzustellen, dass auch in einzelnen Fällen neben der Abspaltung von Kohlensäure eine solche von Kohlenoxyd stattfindet, eine Reaktion, die bei ferneren derartigen Untersuchungen nicht ausser Acht gelassen werden dürfte.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer habe ich nämlich Versuche angestellt, um analog O. Kippe von α-p-Kresoxyzimmtsäure durch Kohlensäureabspaltung zum ω-p-Kresoxystyrol zu gelangen.

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4O.C.\boxed{COO}H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\, \| \\ \quad\quad\quad C_6H_5.CH \end{array}$$

$$= CH_3.C_6H_4O.CH = CH.C_6H_5 + CO_2.$$

Die zu diesen Versuchen nötige α-p-Kresoxyzimmtsäure stellte ich mir durch Verseifung ihres Esters dar, den ich durch Kondensation von p-Kresoxyessigsäureäthylester und Benzaldehyd ge-

2) O. Kippe, Inaugur.-Diss. Rostock 1904.

wann, analog der Darstellung des Phenoxyzimmtsäureäthylesters von O. Kippe.

Die α-p-Kresoxyzimmtsäure ist allerdings schon von A. Oglialoro[1] auf anderem Wege und zwar nach der Perkin'schen Synthese erhalten worden, jedoch in nicht ganz reinem Zustande; erst durch meine Methode konnte ich den Schmelzpunkt der reinen Säure feststellen.

Bei den Versuchen durch Erhitzen der α-p-Kresoxyzimmtsäure zum ω-p-Kresoxystyrol zu gelangen, stellte sich nun heraus, dass zwar auch hier unter Abspaltung von Kohlensäure das erwartete ω-p-Kresoxystyrol entstand; daneben wurde aber noch ein anderer Körper erhalten, dessen quantitative Zusammensetzung sowie Molekulargrösse darauf schliessen liessen, dass sich derselbe aus der α-p-Kresoxyzimmtsäure durch Abspaltung von Kohlenoxyd gebildet habe, was auch durch den Nachweis von Kohlenoxyd bestätigt wurde.

Durch Kohlenoxydabspaltung musste aus der α-p-Kresoxyzimtsäure zunächst folgender Körper entstehen:

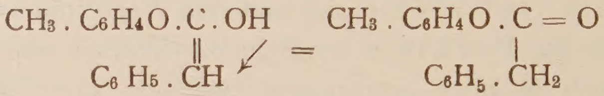
$$\begin{array}{l} CH_3 . C_6 H_4 O . C . \boxed{CO}\, OH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad C_6 H_5 . CH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} = CH_3 . C_6 H_4 O . C . OH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad C_6 H_5 . CH \end{array}$$

Diese Verbindung, welche eine freie Hydroxylgruppe an einem doppelt mit seinem Nachbarkohlenstoffatom verbundenen Kohlenstoffatom besitzt,

1) A. Oglialoro u. O. Forte B. 23 R. 765 (1890).

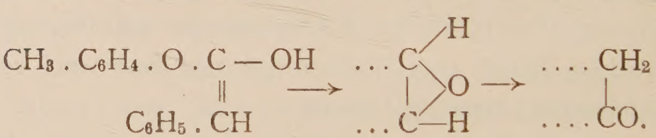
müsste nach der Erlenmeyer'schen Regel [1] sich in Phenylessigsäure-p-Kresylester umlagern, was folgende Formel veranschaulichen würde:



Durch Verseifung dieses Esters müsste man p-Kresol und Phenylessigsäure erhalten, welch letztere leicht an ihren Reaktionen erkannt werden könnten.

Der vorliegende Körper zeigte nun nicht im geringsten die Eigenschaften eines Esters, selbst gegen alkoholisches Kali unter Druck war er vollkommen beständig; es konnte also der vermutete Phenylessigsäure-p-Kresylester nicht vorliegen

Wie leicht ersichtlich, könnte aber auch die Umlagerung in folgendem Sinne stattgefunden haben:



Diese Verbindung ist bereits von Kunckell [2] dargestellt und als Benzoylmethyl p-Kresyläther bezeichnet worden. Als Keton müsste dieser Körper ein Oxim liefern; doch konnte ich aus der vorliegenden Verbindung kein Oxim erhalten, während die nach Kunckell hergestellte Verbindung leicht ein solches lieferte. Somit musste auch diese Annahme hinfällig werden.

Ich griff daher auf die Darstellung des bereits von Kippe beschriebenen ω-Phenoxystyrol zurück,

1) B. 13, 309, (1880). B. 25, 1781, (1892).
2) B. 30, I, 577 (1897).

um auch hier die Abspaltung von Kohlenoxyd nachzuweisen und zu prüfen, ob auch bei dieser Reaktion ein analoges Nebenprodukt gebildet würde.

Es gelang mir hier in der Tat nicht nur die Abspaltung von Kohlenoxyd nachzuweisen, sondern ich konnte auch den entstandenen Körper identifizieren, was mir bisher bei der p-Kresoxyverbindung nicht gelungen war.

Aus der α-Phenoxyzimmtsäure muss zunächst folgende Verbindung entstehen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5O\,.\,C\,.\,OH \\ \| \\ C_6H_5\,.\,CH \end{array}$$

Da diese aber aus dem bereits angeführten Grunde nicht beständig sein kann, so liess sich durch intramolekulare Atomverschiebung entweder Phenylessigsäurephenolester oder aber auch Phenoxyacetophenon erwarten.

Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, konnte ich tatsächlich mit ziemlicher Sicherheit nachweisen, dass hier Phenylessigsäurephenolester entstanden war, die Umlagerung also gemäss der Erlenmeyer'schen Regel stattgefunden hatte.

$$\begin{array}{c} C_6H_5O\,.\,C\;OH \\ \|\;\;\swarrow \\ C_6H_5\,.\,CH \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5O\,.\,C=O \\ | \\ C_6H_5\,.\,CH_2 \end{array}$$

Der Phenylessigsäurephenolester liess sich durch Verseifung leicht in seine Komponenten Phenylessigsäure und Phenol zerlegen, die einigermassen quantitativ bestimmt werden konnten

Die gefundenen Werte stimmten sehr gut mit denen überein, welche sich aus dem gemessenen

Kohlenoxyd berechnen liessen. In reinem Zustande liess sich die Verbindung nicht aus dem Reaktionsprodukt isolieren

Hiermit war aber sicher festgestellt, dass hier eine Reaktion aufgefunden war, die nur wenige Beispiele besitzt:

Als Analogon könnte man vielleicht eine Reaktion erwähnen, die bereits 1893 von Schad[1] bei der o-Oxybenzoylameisensäure gemacht worden ist. Dieselbe liefert nämlich bei der Destillation nicht das erwartete Lacton, sondern es tritt eine Zersetzung in Kohlenoxyd und Salicylsäure ein, ein Vorgang, der sich nach folgender Gleichung erklären lässt:

$$C_6H_4 < {OH \atop CO - \boxed{CO}\, OH} = C_6H_4 < {OH \atop CO\,OH} + CO$$

Auch die Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren mittelst konzentrierter Schwefelsäure, die neuerdings von Bistrzycki[2] gemacht, dürfte hier zu erwähnen sein. Die tertiären Säuren gehen dadurch in Carbinole über, z. B. liefert die p-Oxytriphenylessigsäure

p-Oxytriphenylcarbinol

$$\begin{matrix} OH.C_6H_4 \searrow \\ C_6H_5 - C.\boxed{CO}\,OH \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix} = \begin{matrix} OH.C_6H_4 \searrow \\ C_6H_5 - C.OH + CO \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix}$$

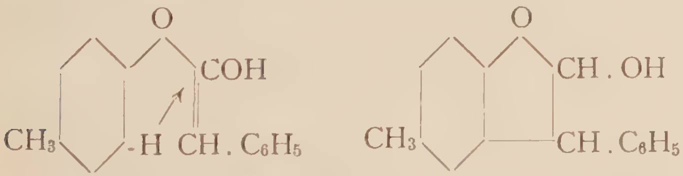
Nachdem ich so bei der α-Phenoxyzimtsäure festgestellt hatte, dass durch Kohlenoxydabspaltung Phenylessigsäurephenolester entstanden war, konnte

1) B. 26, 221 (1893).

2) Bistrzycki u. Herbst B. 34, 3073 (1901). Bistrzycki u. Zurbriggen B. 36, 3558 (1903). Bistrzycki u. Gyr B. 37, 655 (1904).

ich auch bei einem erneuten Versuche mit der p-Kresoxyzimtsäure Phenylessigsäure als Nebenprodukt feststellen. Die Entstehung dieses Körpers lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass Phenylessigsäure p-Kresylester entstanden war, allerdings in untergeordnetem Masse, während die nicht verseifbare unbekannte Verbindung als hauptsächliches Nebenprodukt sich gebildet hatte.

Wenn man aber die Strukturformel der zunächst durch Kohlenoxydabspaltung entstehenden Verbindung betrachtet und sich vergegenwärtigt, dass durch das in p-Stellung stehende Methyl das in o-Stellung stehende Wasserstoffatom leicht beweglich wird, so kann man zu der Annahme kommen, dass die Verbindung ein Cumaronderivat ist, welches folgendermassen entstanden sein könnte:



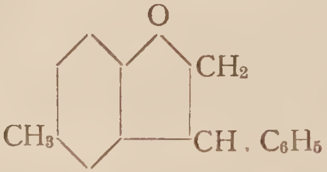
Es würde hiernach 1-Oxy-2-Phenyl-4-Methylcumaran entstanden sein.

Diese Annahme kann allerdings nur unter allem Vorbehalt Erwähnung finden, da eine derartige Verbindung voraussichtlich leicht Wasser abspalten würde, während in Wirklichkeit der erhaltene Körper selbst beim Behandeln mit alkoholischem Kali unter Druck keine Veränderung erlitt.

Der Beweis würde leicht durch die Synthese erbracht werden können, die ja nach Kippe[1] aus-

1) Kippe, Inaug.-Diss. Rostock 1904, pag. 58.

führbar wäre. Auch könnte man vielleicht durch Reduktion zu 2-Phenyl-4-Methylcumaran gelangen,



einer Verbindung, die ebenfalls von Kippe[1] dargestellt wurde.

Da der Körper, wie bereits oben erwähnt, sehr beständig war, so könnte es sich möglicherweise noch um eine Verbindung vom Typus des Aethylenoxyds handeln von folgender Zusammensetzung:

$$CH_3 . C_6 H_4 O . CH{-}CH . C_6 H_5$$
$$\diagdown \diagup$$
$$O$$

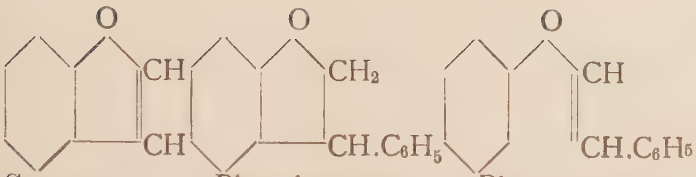
Leider konnte ich nach diesen Richtungen hin keine Untersuchungen mehr anstellen.

Das ω-Phenoxystyrol selbst verdient nun aber noch nach verschiedenen Richtungen hin ein besonderes Interesse, da es einerseits ein Phenoläther, andererseits eine ungesättigte Verbindung ist.

Ich habe daher nach beiden Richtungen hin eine Reihe verschiedener Versuche angestellt.

Zunächst schien es von grosser Bedeutung, das Verhalten des ω-Phenoxystyrols gegen alkoholisches Kali unter Druck zu untersuchen, da es ja in naher Beziehung zu einigen ringförmigen Phenoläthern steht, über welche sehr interessante Untersuchungen von B. Kahlert[2] und O. Kippe vorliegen. Folgende Formeln mögen zur Übersicht beitragen:

1) Kippe, Inaug.-Diss. Rostock 1904, pag. 58.
2) B. Kahlert, Inaug.-Diss. Rostock 1902.



Cumaron 2-Phenylcumaran ω-Phenoxystyrol

isomer

K a h l e r t sowie K i p p e haben nämlich festgestellt, dass das alkoholische Kali ein wichtiges Entalkylierungsmittel für Phenoläther ist, was bisher nur in geringem Masse bekannt war.

Das alkoholische Kali wirkt aber nicht nur entalkylierend, sondern es sind auch Reaktionen bekannt, bei welchen es eine Zersetzung erleidet und durch Wasserstoffentwicklung reduzierend wirkt.[1]

Ferner vermag das alkoholische Kali nur als starkes Alkali zu wirken und durch seine Gegenwart Reaktionen zu begünstigen, ohne dass dabei das Reagens eine wesentliche Rolle spielt; so zum Beispiel kann es aus Carbinolen Wasser abspalten,[2] so dass eine ungesättigte Verbindung entsteht.

Aber nicht nur abspaltend, sondern auch anlagernd vermag alkoholisches Kali zu wirken. Nach den Angaben von N e f[3] entsteht durch Behandlung von Phenylacetylen mit alkoholischem Kali bei 140—150^0 unter Anlagerung von Alkohol Phenylvinylaethyläther gemäss folgender Gleichung:

1) Über die Zersetzung des alkohol. Kali vgl. Dumas u. Stas Ann. 35, 132; Geuther, Ann. 202, 293 (1880); Nef, Ann. 318, 182 (1901); Guerbet, C. 1899 I 1104; Kahlert, Inaug.-Dissert. Rostock 1902, pag. 8 u. 9.

2) Kippe, Inaug.-Diss. Rostock 1904, pag. 14—16.

3) Nef, Annalen 308, 270 (1899).

$$\begin{array}{l} CH \\ \| \! | \\ C_6H_5 . C \end{array} + \begin{array}{c} OC_2H_5 \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH . OC_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5 . CH \end{array}$$

Nach all diesen Beobachtungen konnte man erwarten, dass durch Behandlung von ω-Phenoxystyrol mit alkoholischem Kali folgende Verbindungen entstehen könnten:

1. Durch Entalkylierung müsste folgender Körper entstehen:

$$\begin{array}{r} C_6H_5O . CH \\ \| \\ C_6H_5CH \end{array} + HOH = C_6H_5OH + \begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ CH . C_6H_5 \end{array}$$

Dieser Phenylvinylalkohol würde aber nach der Erlenmeyer'schen Regel in Phenylacetaldehyd übergehen.

$$\begin{array}{l} CH . OH \\ \| \\ CH . C_6H_5 \end{array} \swarrow = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2 . C_6H_5 \end{array}$$

Dieser war aber nicht aufzufinden.

Er konnte aber die Reaktion von Cannizaro[1] erlitten haben und entsprechend den Kahlert'schen Untersuchungen nach folgender Gleichung übergegangen sein in Phenylessigsäure und Phenylaethylalkohol.

$$2\,C_6H_5 . CH_2CHO + KOH$$
$$= C_6H_5 . CH_2 . COOK + C_6H_5 . CH_2 . CH_2OH$$

Beide Verbindungen konnten aber auch nicht nachgewiesen werden, sodass ein Verlauf der Einwirkung nach dieser Richtung hin ausgeschlossen werden musste.

Aus dem Phenylacetaldehyd konnte ferner durch den aus dem alkoholischen Kali entwickelten

1) Annalen 88, 120 (1853).

Wasserstoff, sowie durch die Wasser abspaltende Wirkung des Reagens Styrol nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + 2H$$

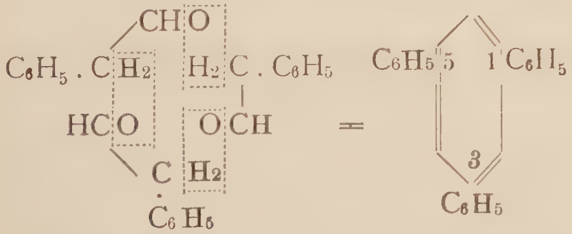
$$= C_6H_5 . CH_2 . CH_2OH - H_2O$$

$$= C_6H_5CH = CH_2$$

Da nun in der Tat sich Styrol nachweisen liess, bin ich zu der Annahme gelangt, dass die Einwirkung des alkoholischen Kali nach dieser Richtung hin verlaufen ist.

Um diese Annahme auch experimentell weiter zu stützen, habe ich reinen Phenylacetaldehyd der Einwirkung von alkoholischem Kali unterworfen; doch verlief die Reaktion in ganz anderer Weise, es wurde hier nämlich eine Kondensation im Sinne der Ringbildung bewirkt. Und zwar konnte ein Kondensationsprodukt sowohl aus drei Molekülen als auch aus zwei Molekülen Phenylacetaldehyd erhalten werden, deren Entstehung folgende Formeln veranschaulichen mögen:

I.



1.3.5 Triphenylbenzol.

$$
\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5.C\boxed{H_2} \;-\; CH\boxed{O} \\ \quad CH\boxed{O} \;-\; C\boxed{H_2}.C_6H_5 \end{array}
$$

$$
= \begin{array}{l} C_6H_5.C - CH \\ \quad\;\; \| \qquad \| \\ \quad CH - C - C_6H_5 \end{array} + 2H_2O
$$

Letzterer Körper kann leicht durch die reduzierende Wirkung des alkoholischen Kali in

$$
\begin{array}{l} C_6H_5.CH - CH_2 \\ \qquad\;\; | \qquad\;\; | \\ \qquad CH_2 - CH.C_6H_5 \end{array}
$$

Diphenyltetramethylen übergehen, auf welchen Körper auch die Analysen sehr gut stimmen.

Nach dieser Beobachtung konnte man eigentlich nicht annehmen, dass aus ω-Phenoxystyrol zunächst Phenylacetaldehyd entstanden war, da sich von den erwähnten Kondensationsprodukten keines gebildet hatte, es müsste denn sein, dass der Phenylacetaldehyd in statu nascendi in einer ganz anderen Weise reagiert.

Man konnte ferner erwarten, dass das alkoholische Kali hier nur eine Reaktion begünstigt hatte, und dass aus dem ω-Phenoxystyrol zunächst Phenol und Phenylacetylen gebildet und letztere Verbindung durch Wasserstoff zu Styrol reduciert sei nach folgenden Formeln:

$$
\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5O.CH \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \quad C_6H_5\,CH \end{array} = C_6H_5OH + \underset{\text{Phenylacetylen}}{C_6H_5C \equiv CH}
$$

$$
\text{II.}\quad C_6H_5C \equiv CH + 2H = \underset{\text{Styrol}}{C_6H_5.CH = CH_2}
$$

Diese Bildung von Phenylacetylen, welches allerdings als solches nicht nachzuweisen war, konnte doch durch weitere Versuche bestätigt werden.

Während alle bisher angeführten Versuche mit überschüssigem alkoholischen Kali ausgeführt wurden, habe ich auch die berechnete Menge einwirken lassen und hier Phenylvinyläthyläther erhalten, dessen Bildung sich leicht folgendermassen erklären liesse.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5O\,CH \\ \| \\ C_6H_5\,.\,CH \end{array} = C_6H_5OH + \begin{array}{c} CH \\ ||| \\ C\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} CH \\ ||| \\ C\,.\,C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} O\,.\,C_2H_5 \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} CH\,.\,O\,C_2H_5 \\ \| \\ CH\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

Dass durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenylacetylen wirklich Phenylvinyläthyläther entsteht hat Nef[1] schon nachgewiesen.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf ω-Phenoxystyrol scheint demnach so zu verlaufen, dass dasselbe zunächst in Phenol und Phenylacetylen gespalten wird. Aus letzterer Verbindung entsteht dann unter Anlagerung von Alkohol Phenylvinyläthyläther, während ein geringer Teil zu Styrol reduciert wird.

Die bisherigen Untersuchungen erstreckten sich auf die Phenoläthernatur des ω-Phenoxystyrols.

Im Folgenden sollen noch einige Versuche angeführt werden, die sich auf das ω-Phenoxystyrol als ungesättigte Verbindung erstrecken.

Als ungesättigte Verbindung müsste das ω-Phenoxystyrol durch nascierenden Wasserstoff leicht in die

1) Nef Ann. 308, 270 (1899).

entsprechende gesättigte Verbindung, Phenoxyäthylbenzol, übergehen.

$$\begin{array}{c} C_6H_5O\,.\,CH \\ \| \\ C_6H_5\,.\,CH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ \\ H \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5O\,.\,CH_2 \\ | \\ C_6H_5\,.\,CH_2 \end{array}$$

Bei der Anwendung von metallischem Natrium und Alkohol als reducierendes Agens fand aber zugleich noch Spaltung statt, so dass Phenol und Äthylbenzol entstanden.

$$\begin{array}{c} H - H \\ C_6H_5O\,.\,CH \\ \| \\ C_6H_5\,CH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ \\ H \end{array} = C_6H_5OH + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5\,.\,CH_2 \end{array}$$

Höchst charakteristisch ist das Verhalten des ω-Phenoxystyrol gegen Brom. Als ungesättigte Verbindung mit doppelter Bindung vermag dasselbe zwei Atome Brom zu addieren und geht dabei in das ω-Phenoxystyroldibromid über.

$$\begin{array}{l} C_6H_5O - CH\,Br \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5 \quad - CH\,Br \end{array}$$

Dieser Körper ist jedoch sehr unbeständig, spaltet stetig Bromwasserstoff ab und raucht infolgedessen an der Luft. Wie im experimentellen Teil beschrieben ist, konnte aus dieser Verbindung Bromwasserstoff abgespalten werden, wobei ein Monobromderivat erhalten wurde.

Diese Monobromverbindung kann folgendermassen zusammengesetzt sein.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5O\,.\,CH \\ \| \\ C_6H_5\,.\,C\,Br \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5O\,.\,C\,Br \\ \| \\ C_6H_5\,.\,CH \end{array}$$

Welcher von diesen beiden Körpern entstanden ist, habe ich nicht mehr feststellen können.

Experimenteller Teil.

p-Kresoxyessigsaures Äthyl.

Diese Verbindung entsteht sehr leicht durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf ein Gemisch von p. Kresoxyessigsäure und Alkohol.

Es wurden 200 g p. Kresoxyessigsäure in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit 200 g absolutem Alkohol versetzt, worauf schliesslich unter gutem Umschütteln eine erkaltete Mischung von 100 ccm Alkohol mit 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch das Kühlrohr allmählich hinzugegeben wurde.

Nachdem die Flüssigkeit drei bis vier Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht hatte, wurde sie mit der dreifachen Menge destillierten Wassers versetzt. Hierbei schied der Ester als ölige Verbindung aus.

Er wurde zur Entfernung anhaftender Säure mit Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde die Verbindung aus einem Fraktionierkolben mit freier Flamme destilliert. Bei

273° corr. ging reines p-Kresoxyessigsaures Äthyl über. Dasselbe stellte eine klare, farblose Flüssigkeit dar. Die Ausbeute betrug 85 %.

Condensation von p-Kresoxyessigsaurem Äthyl mit Benzaldehyd.

In einem vorher getrockneten Kolben wurden 38,8 g reines p-Kresoxyessigsaures Äthyl mit 21,2 g frisch destilliertem Benzaldehyd gemischt und in die Flüssigkeit 4,6 g metallisches Natrium in Drahtform eingepresst. Waren die angewandten Materialien vollkommen wasserfrei, so fand keine Einwirkung statt, erst auf Zusatz von wasserfreiem Äther trat unter Erwärmung eine sehr lebhafte Reaktion ein, sodass der Kolben fortwährend in einer aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältemischung gekühlt werden musste. Hierbei färbte sich die anfangs vollkommen farblose Flüssigkeit dunkelrot. Nach zwei Stunden war die Reaktion beendet, und die Flüssigkeit erstarrte zu einer dicken breiigen Masse von butterähnlicher Konsistenz.

Als kein metallisches Natrium mehr vorhanden war, wurde das Reaktionsprodukt mit 12 g Eisessig angesäuert und mit 35—40 ccm Wasser verdünnt und in der Schüttelmaschine einige Stunden gut geschüttelt.

Nach dieser Zeit hatte sich eine beträchtliche Menge Krystalle von p-kresoxyessigsaurem Natrium abgeschieden. Diese wurden durch Absaugen auf einer Nutsche von der übrigen Lösung getrennt.

Letztere bestand aus einer klaren, schwach gelb gefärbten, wässerigen und einer roten ätherischen Schicht.

Die wässerige Lösung

wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers erhielt ich geringe Mengen eines festen krystallinischen Körpers, der eine Säure darstellte und aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Ich erhielt so schöne seidenartige Nadeln, die den konstanten Schmelzpunkt 122° hatten.

Der Körper war im Gegensatz zu p-Kresoxyessigsäure in kaltem Wasser löslich und konnte nur aus konzentrierter heisser Lösung umkrystallisiert werden.

Die Verbindung wurde als α-p-Kresoxy-β-phenyl-β-milchsäure angesprochen.

$$C_6H_5 . CH (OH) . CH (OC_6H_4 . CH_3) . COOH.$$

als analoge Verbindung der α-Phenoxy-β-phenyl-β-milchsäure, welche bei der gleichen Kondensation von Phenoxyessigsaurem Äthyl mit Benzaldehyd entsteht.[1]

Jedoch ist diese p-Kresoxyverbindung anscheinend eine schwächere Säure als die Phenoxyverbindung.

Während das Natriumsalz der letzteren beim Ansäuern des Kondensationsproduktes mit Eisessig und Verdünnen mit Wasser unverändert in reichlicher Menge und in schönen Krystallen abgeschieden wurde, war, wie aus Nachfolgendem hervorgeht, bei

1) O. Kippe, Inaug.-Diss. Rostock 1904.

der p. Kresoxyverbindung die Säure in Freiheit gesetzt worden, und es kam hier das schwer lösliche α-p-kresoxyessigsaure Natrium zur Abscheidung.

Analyse:

0,1628 g Substanz ergaben 0,4194 g Kohlensäure und 0,0892 g Wasser.

Berechnet: für $C_{16} H_{16} O_4$	Gefunden:
C = 70,58 %	C = 70,26 %
H = 5,88 „	H = 6,13 „

Erhitzt man scharfgetrocknetes α-p-Kresoxy β-phenyl-β-milchsaures Natrium mit überschüssigem Essigsäureanhydrid acht Stunden lang im Ölbade auf 160°, so spaltet sich Wasser ab und man erhält die α-p-Kresoxyzimmtsäure.

In dieser Weise wurde 1 g der erhaltenen Säure mit 5 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegeben, mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und nach dem Erstarren abgesaugt und ausgewaschen. Der erhaltene Körper wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit Wasser verdünnt. Es schieden fast farblose Nadeln aus vom Schmelzpunkt 166°. Es zeigte sich, dass die Verbindung die weiter unten beschriebene α-p-Kresoxyzimmtsäure war.

Dieses Verhalten des Natriumsalzes der Säure, sowie die Analyse bestätigten, dass die obige Säure vom Smp. 122° α-p-Kresoxy-β-phenyl-β-milchsäure war.

Die ätherische Lösung

wurde zur Entfernung von Säuren mit konzentrierter Sodalösung geschüttelt, bis sich keine Kohlensäure

mehr entwickelte. Hierbei bildeten sich im Scheidetrichter drei Schichten:

1. eine vollständig klare wässrige Lösung A; hierüber
2. eine dunkelrote wässerige Lösung B und
3. eine ebenfalls dunkelrote ätherische Lösung C.

Diese Schichten wurden sorgfältig von einander getrennt und eingehend untersucht.

Lösung A

wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach mineralsauer gemacht. Eine Trübung der Flüssigkeit trat hierbei nicht auf. Beim Ausäthern und Verdunsten des Äthers verblieb ein geringer Rückstand, der aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert wurde und den Schmelzpunkt 122° zeigte. Die Untersuchung ergab, dass der Körper α-p-Kresoxy-β-phenyl-β-milchsäure war.

Lösung B.

Beim Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein dunkelbraunes Öl abgeschieden. Dieses wurde in Äther aufgenommen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das Öl war in konzentrierter Natriumcarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung mit dunkelroter Farbe klar löslich. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser schlug die rote Farbe in schmutzig gelb um und nach kurzem Stehen bildete sich ein gelber wolkiger Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert und auf Ton gestrichen.

Beim Stehen an der Luft färbte sich dieser Körper braunrot. Er war in Äther löslich. Versuche,

diesen Körper zur Krystallisation zu bringen, verliefen negativ und wurde wegen des sonstigen passiven Verhaltens dieser Verbindung von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Beim Kochen des Öles mit heissem Wasser wurde eine Säure extrahiert, die beim Erkalten der filtrierten wässrigen Lösung erst ölig, später als weisse nadelförmige Krystalle teilweise abgeschieden wurde, während ein anderer Teil im Wasser gelöst blieb und ausgeäthert wurde. Diese Säure zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren ebenfalls den Schmelzpunkt 122° und war mit der vorhin aufgefundenen Milchsäure identisch. Sie bildete den Hauptbestandteil des Öles, welches, wie noch später angegeben wird, auf α-p-Kresoxyzimmtsäure verarbeitet wurde.

Ausserdem erhielt das Öl noch α-p-Kresoxyzimmtsäure.

Ein Versuch, aus dem öligen Säuregemisch durch Behandeln mit Bariumhydroxyd zu einer erfolgreichen Trennung zu gelangen, scheiterte, da beim Kochen völlige Verharzung eintrat.

Lösung C.

Die ätherische Lösung wurde nach Entfernung der Säuren mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Zwischen 50° und 180° erhielt ich verschiedene Fraktionen, welche unwesentliche Nebenprodukte enthielten, wie Benzaldehyd, Benzylalkohol, p-Kresol, p-Kresoxyessigsäureäthylester.

Die Fraktion von 200—240° wurde gesondert aufgefangen und wiederholt im Vacuum destilliert. Ich erhielt schliesslich bei 215—235° unter 15 mm Druck einen farblosen, öligen Körper, welcher schon während der Destillation in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Um denselben von einer öligen Verunreinigung zu befreien, wurde er nach längerem Abkühlen auf Eis, zwecks vollständiger Krystallisation, auf Ton getrocknet und mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt des so gereinigten Körpers lag bei 71°.

Analyse:

0,1253 g Substanz ergaben 0,3510 g Kohlensäure und 0,0731 g Wasser.

Berechnet: für $C_{18}H_{18}O_3$	Gefunden:
C = 76,59 %	C = 76,40 %
H = 6,38 „	H = 6,52 „

Die Verbindung war identisch mit α-p-Kresoxyzimmtsäureäthylester und wurde aus der entsprechenden Säure, wie später angegeben ist, zum Vergleiche dargestellt.

α-p-Kresoxyzimmtsäure.

$$C_6H_5CH = C(OC_6H_4 . CH_3) . COOH$$

Durch Verseifung des oben erhaltenen Esters mit alkoholischem Kali erhielt ich die α-p-Kresoxyzimmtsäure.

20 g Ester wurden mit der berechneten Menge alkoholischem Kali am Rückflusskühler auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt.

Die Verseifung geht auch schon in der Kälte innerhalb zwölf Stunden vor sich.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure schwach mineralsauer gemacht. Hierbei wurde die anfangs klare Lösung milchig trübe und nach einiger Zeit hatte sich die α-p-Kresoxyzimmtsäure als fester Körper abgeschieden. Nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser wurde die Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 166°.

In kaltem Wasser ist die Säure unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser; dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Analyse:

0,1488 g Substanz ergaben 0,412 g Kohlensäure und 0,077 g Wasser.

Berechnet: für $C_{16}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C = 75,59 %	C = 75,52 %
H = 5,51 „	H = 5,78 „

Diese α-p-Kresoxyzimmtsäure ist schon im Jahr 1890 von A. Oglialoro[1] nach der Perkin'schen Synthese dargestellt, jedoch in nicht ganz reinem Zustande erhalten worden. Während diese Forscher den Schmelzpunkt 159—160° angaben, fand ich stets, dass die Säure bei 166° schmilzt.

1) A. Oglialoro u. O. Forte B. 23 R. 765 (1890.)

α-p-Kresoxyzimmtsaures Äthyl.

$C_6H_5CH = C(OC_6H_4 . CH_3)COOC_2H_5$.

Diese Verbindung wurde, wie schon erwähnt, zum Vergleiche mit dem bei der Kondensation erhaltenen Ester dargestellt.

Es wurden in einer Lösung von 10 g α-p-Kresoxyzimmtsäure in absolutem Alkohol unter Abkühlung getrocknet und gereinigte Salzsäure zwei Stunden lang eingeleitet.

Bei vorsichtigem Zusatz von Wasser fiel der Ester krystallinisch aus. Er wurde durch Waschen mit Natriumcarbonatlösung von anhaftender Säure befreit, aus Alkohol umkrystallisiert und nach dem Trocknen der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Bei 221 ° corr. unter 15 mm Druck erhielt ich ein farbloses Destillat, welches schon im Kondensationsrohr des Fraktionierkolbens zu weissen Krystallen erstarrte.

Der Ester löste sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin und Petroläther.

Der Schmelzpunkt lag bei 71 °.

Analyse:

0,1794 g Substanz ergaben 0,5042 g Kohlensäure und 0,1083 g Wasser.

Berechnet: für $C_{18}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C = 76,59 %	C = 76,65 %
H = 6,38 „	H = 6,75 „

Hieraus ergiebt sich, dass der durch Kondensation

erhaltene Ester vollkommen identisch ist mit dem aus der α-p-Kresoxyzimmtsäure dargestellten.

Zur Vermehrung meines Materials an α-p-Kresoxyzimmtsäure wurde das bei der Kondensation erhaltene ölige Säuregemisch, welches in der Hauptsache aus α-p-Kresoxy-β-phenyl-β-milchsäure bestand, auf α-p-Kresoxyzimmtsäure verarbeitet.

Zu diesem Zwecke wurde die von Wasser vollständig befreite ölige Substanz am Rückflusskühler mit überschüssigem Essigsäureanhydrid acht Stunden lang im Ölbade auf 150° erhitzt. Dann wurde der grössere Teil des Essigsäureanhydrids abdestilliert und das Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt.

Die so entstandenen Äthylester wurden mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vacuum destilliert. Die Fraktion von 210—230°, welche α-p-kresoxyzimmtsaures Äthyl enthielt, wurde in der oben beschriebenen Weise gereinigt und auf α-p-Kresoxyzimmtsäure verarbeitet.

ω-p-Kresoxystyrol.

In einem kleinen Fraktionierkolben, dessen langes Kondensationsrohr schräg nach oben gerichtet war, während der Kolbenhals mit einem Thermometer verkorkt war, wurden 20 g p-Kresoxyzimmtsäure in einem Ölbade auf 260—270° erhitzt. Hierbei wurde Kohlensäure in reichlicher Menge abgespalten und

durch Barytwasser nachgewiesen. Gleichzeitig ging, wie ich allerdings erst später beobachtete, eine Abspaltung von Kohlenoxyd vor sich. Der Nachweis dieses Gases wurde in derselben Weise erbracht, wie es beim Erhitzen der α-Phenoxyzimmtsäure weiter unten eingehend beschrieben ist.

Nach ungefähr einstündigem Erhitzen wurde der erkaltete, flüssige Rückstand im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, mit Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Behandlung mit Natronlauge hatte den Zweck, unverändert gebliebene Säure, sowie p-Kresol, welches durch weitere Zersetzung entstanden war, zu binden.

Die getrocknete ätherische Lösung wurde nach dem Verdunsten des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei erhielt ich eine gelb gefärbte Flüssigkeit, während im Kolben ein geringer harziger Rückstand verblieb. Die Flüssigkeit wurde einer zweiten Destillation unterworfen und ich erhielt bei dem constanten Siedepunkt 184 ^{0} corr. unter 15 mm Druck eine farblose schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche ich anfangs für reines ω-p-Kresoxystyrol hielt.

Jedoch begann nach mehrstündigem Stehen die Flüssigkeit teilweise zu krystallisieren. Es kamen kleine, weisse Nädelchen zur Abscheidung. Diese wurden, nachdem durch mehrtägiges Stehen bei niedriger Temperatur eine möglichst vollständige Krystallisation bewirkt war, auf einer Nutsche gesammelt.

Der von den Krystallen befreite flüssige Anteil wurde zur Entfernung von Phenylessigsäure-p-Kresylester, welcher sich, wie später erkannt wurde, in einer Nebenreaktion gebildet hatte, durch Erwärmen mit alkoholischem Kali befreit, sodann ausgeäthert und nochmals unter vermindertem Druck destilliert. Aber es war mir nicht möglich, den Körper ganz analysenrein zu erhalten, da er wahrscheinlich einen geringen Teil der festen Verbindung gelöst enthält. Bei der Analyse erhielt ich stets 1 % Kohlenstoff zu wenig. Beim Abkühlen unter 0 ° erstarrte die Verbindung krystallinisch. Permanganatlösung sowie Bromwasser wurden sofort entfärbt. Dieses Verhalten beweist, dass eine ungesättigte Verbindung vorlag.

Analyse.

I. 0,3743 g Substanz ergaben 1,1570 g Kohlensäure und 0,2273 g Wasser.

II. 0,2294 g Substanz ergaben 0,7116 g Kohlensäure und 0,1362 g Wasser.

Berechnet: für $C_{15}H_{14}O$:	Gefunden:
C = 85,71 %	I. C = 84,3 %
H = 6,66 %	H = 6,79 %
	II. C = 84,6 %
	H = 6,64 %

Der feste Körper wurde mit mässig verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Er zeigte den Schmelzpunkt 62 °. Derselbe war leicht löslich in Äther, Benzol und

Chloroform, schwieriger löslich in Alkohol, dagegen schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

Beim Behandeln der Verbindung mit Kaliumpermanganatlösung war erst nach längerer Zeit ein Farbenumschlag zu erkennen. Bromwasser wurde unter häufigem Umschütteln erst nach einigen Tagen entfärbt. Die Verbindung musste somit eine gesättigte sein.

Da aus der Analyse gefolgert wurde, der entstandene Körper habe sich aus α-p-Kresoxyzimmtsäure durch Kohlenoxydabspaltung gebildet, so musste ihm die Formel $C_{15} H_{14} O_2$ zukommen.

Analyse:

0,0804 g Substanz ergaben 0,2355 g Kohlensäure und 0,0467 g Wasser.

Berechnet: für $C_{15} H_{14} O_2$:	Gefunden:
C = 79,65 %	C = 79,88 %
H = 6,19 „	H = 6,49 %

Molekulargewichtsbestimmung:

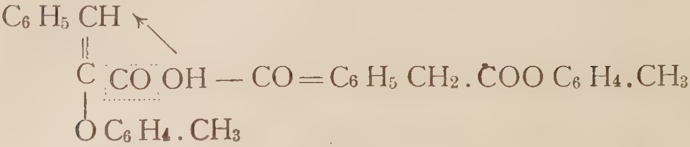
Dieselbe wurde durch Siedepunktserhöhung in Benzol ausgeführt. 0,3244 g Substanz in 13,0256 g Benzol gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,3 °.

Berechnet: für $C_{15} H_{14} O_2$:	Gefunden:
226	224,2

Die gefundenen Werte stimmen somit sehr gut für die Formel $C_{15} H_{14} O_2$.

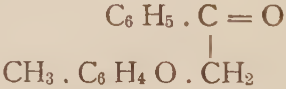
Es lag nun die Vermutung nahe, dass sich aus der α-p-Kresoxyzimmtsäure durch Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Carboxylgruppe Phenylessig-

säure p-Kresylester gebildet habe, gemäss folgender Gleichung:



Deshalb wurde die Verbindung längere Zeit am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali gekocht. Eine Verseifung trat hierbei aber nicht ein. Selbst bei 12stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck auf 180° im Schiessrohr trat keine Veränderung ein. Der Körper wurde mit demselben Schmelzpunkt quantitativ zurückerhalten. Somit konnte keine Esterverbindung vorliegen.

Andererseits konnte die Umlagerung zu einem Keton geführt haben von folgender Zusammensetzung:



Diese Verbindung wurde von Kunckell[1] dargestellt und als Benzoylmethyl- p-Kresyläther bezeichnet. Ich stellte mir zum Vergleiche diese Substanz nach den von Kunckell gemachten Angaben aus p-Kresol, Bromacetophenon und Ätzkali dar. Während es mir nun gelang, aus diesem bei 65° schmelzenden Keton durch Behandeln mit salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Ätznatron in alkoholischer Lösung schon in der Kälte bei zwölfstündigem Stehen ein Oxim zu er-

1) B. 30. I 577. (1897.)

halten, war mir dieses bei meinem Körper nicht möglich. Auch in der Wärme konnte ich kein Oxim erhalten. Dadurch aber musste auch die Annahme, dass bei der Kohlenoxydspaltung eine Umlagerung zu einem Keton stattgefunden hatte, hinfällig werden.

Diese Resultate veranlassten mich, das bereits von Kippe beschriebene ω-Phenoxystyrol darzustellen, um auch hier ein analoges Verhalten festzustellen.

Die Natur der obigen Verbindung ist bisher unaufgeklärt geblieben.

α-Phenoxyzimmtsäureäthylester.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . O - \underset{\underset{\displaystyle CH . C_6H_5}{\|}}{C} - COO\,C_2H_5 \end{array}$$

Das zu meinen Versuchen nötige Material an α-Phenoxyzimmtsäureäthylester erhielt ich durch Kondensation von α-phenoxyessigsaurem Äthyl mit Benzaldehyd und metallischem Natrium, indem ich die Vorschrift von O. Kippe[1] genau befolgte. Den Vorgang dieser Kondensation und die bei der Reaktion auftretenden Produkte habe ich nochmals eingehend untersucht und kann die hierüber gemachten Angaben nur bestätigen.

Meine Bemühungen, eine isomere α-Phenoxyzimmtsäure aufzufinden, blieben völlig resultatlos.

1) O. Kippe, Inaug.-Diss. Rostock. 1904 S. 125.

α-Phenoxyzimmtsäure.

$$C_6H_5 . O - \underset{\underset{CH . C_6H_5}{\|}}{C} - COOH .$$

Durch Verseifen des α-Phenoxyzimmtsäureäthylesters mit überschüssigem alkoholischem Kali in der Kälte erhielt ich die α-Phenoxyzimmtsäure.

Die Verseifung dieses Esters erfolgte in der gleichen Weise, wie es bei α-p-Kresoxyzimmtsäureäthylester beschrieben ist.

Die erhaltene α-Phenoxyzimmtsäure stellte feine, weisse Nadeln dar, die den Schmelzpunkt 181° zeigten.

Darstellung von α-Phenoxyzimmtsäure aus α-Phenoxy-β-phenyl-β-milchsaurem Natrium.

Zur Vermehrung meines Ausgangsmaterials wurde das bei der Kondensation von α-phenoxyessigsaurem Äthyl mit Benzaldehyd und metallischem Natrium sich bildende α-Phenoxy-β-phenyl-β-milchsaure Natrium gesammelt und in folgender Weise auf α-Phenoxyzimmtsäure verarbeitet.

Es wurden jedesmal 20 g α-Phenoxy-β-phenyl-β-milchsaures Natrium im Trockenschranke bei 120° scharf getrocknet und alsdann fein pulverisiert und in einem mit langem Steigrohr versehenen Kolben mit 40 g Essigsäureanhydrid und 5 g geschmolzenem Natriumacetat acht Stunden lang im Ölbade auf 150° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das Ganze in viel kaltes Wasser gegeben. Die sich hierbei abscheidende α-Phenoxyzimmtsäure, eine dunkelbraune, ölige Masse, wurde, sobald sie fest geworden war, auf einer Porzellannutsche abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und sodann in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler mit Tierkohle eine Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wurde die Flüssigkeit noch heiss filtriert und allmählich unter Umrühren mit Wasser versetzt. Beim Erkalten fiel die α-Phenoxyzimmtsäure in schwach gelb gefärbten Nädelchen aus. Sie wurde abgesaugt, nochmals gut mit Wasser ausgewaschen und sodann getrocknet. Schmelzpunkt 181°.

ω-Phenoxystyrol.

$$C_6H_5CH = CH . OC_6H_5$$

15 g α-Phenoxyzimmtsäure wurden in derselben Weise, wie es bei der Darstellung von ω-Kresoxystyrol beschrieben ist, in einem kleinen Fraktionierkolben in einem Luftbade so lange auf 260° erhitzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte; dieses war nach einer Stunde der Fall.

Der flüssige Rückstand wurde nun in einem geeigneten Kolben mit alkoholischem Kali versetzt und am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht. Alsdann wurde das Ganze mit dem achtfachen Volumen Wasser versetzt.

Hierbei schied eine dunkelbraun gefärbte ölige Verbindung, das ω-Phenoxystyrol aus, welches im Scheidetrichter durch mehrfaches Ausäthern von der

alkalischen wässerigen Flüssigkeit getrennt wurde. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit geschmolzenem Natriumsulfat entwässert und der Äther verdampft. Der Rückstand wurde schliesslich unter vermindertem Druck destilliert.

Hierbei ging das ω-Phenoxystyrol als gelbgefärbte Flüssigkeit über, während ein geringer Teil im Kolben als harzige Masse verblieb. Bei einer nochmaligen Destillation erhielt ich bei dem konstanten Siedepunkt 157° corr. bei 6 mm Druck dasselbe als eine völlig farblose, äusserst stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Die Ausbeute ergab bis zu 50 % ω-Phenoxystyrol.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1438 g Substanz lieferten 0,4515 g Kohlensäure und 0,0801 g Wasser.

Berechnet: für $C_{14}H_{12}O$	Gefunden:
C = 85,71 %	C = 85,63 %
H = 6,12 „	H = 6,23 „

Da ich bei der vorher beschriebenen Darstellung von ω-Kresoxystyrol auf ein Nebenprodukt gestossen war, das sich aus dem ω-Kresoxystyrol bei längerem Stehen, sowie beim Reiben der Flüssigkeit mit einem Glasstabe krystallinisch abschied, so lag der Gedanke nahe, dass auch bei der Bildung von ω-Phenoxystyrol ein entsprechender Körper entstanden sei.

Aus diesem Grunde kühlte ich ω-Phenoxystyrol in einer aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältemischung auf — 15° ab, jedoch zeigte die Flüssigkeit

selbst bei 14 tägigem Stehen keine krystalline Abscheidung.

Beim Abkühlen mit flüssiger Luft erstarrte ω-Phenoxystyrol unter knisterndem Geräusch zu einer brüchigen nicht krystallinen Masse, welche sich beim Stehen bei Zimmertemperatur sehr bald wieder vollständig verflüssigte.

Jedoch erfolgt auch hier beim Erhitzen der α-Phenoxyzimmtsäure die Abspaltung von Kohlensäure nicht ohne Nebenreaktionen.

Schon O. Kippe hat beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit verdünnter Natronlauge und nachherigem Ausschütteln mit Äther in dem alkalischen Auszuge Phenol nachgewiesen. Bei näherer Untersuchung gelang es mir neben Phenol auch Phenylessigsäure nachzuweisen.

Nachweis von Phenylessigsäure.

Das Reaktionsprodukt, welches ich beim Erhitzen von α-Phenoxyzimmtsäure erhielt, wurde mit verdünnter Natronlauge einige Zeit geschüttelt und sodann ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde dann nochmals mit verdünnter Natronlauge gut ausgeschüttelt. In die vereinigten und filtrierten alkalischen Lösungen wurde Kohlensäure eingeleitet bis sich alles Phenolnatrium in Phenol und Natriumcarbonat resp. -bicarbonat umgesetzt hatte. Hierauf wurde das Phenol im Scheidetrichter mit Äther von der wässerigen, alkalischen Lösung getrennt. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus einem Fraktionierkolben destilliert.

Das bald erstarrende Destillationsprodukt erwies sich als reines Phenol. Siedepunkt 183 °. Es wurde als Benzoesäurephenylester F. P. 68—69 ° identificiert.

Die wässerige, schwach gelb gefärbte Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und mehrmals ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb eine krystallinische, stark aromatisch riechende Substanz, welche in der Hauptsache aus unveränderter α-Phenoxyzimmtsäure und Phenylessigsäure bestand. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther, worin Phenylessigsäure leichter löslich ist, erhielt ich schliesslich reine Phenylessigsäure.

F. P. 76 °—76,5 °

Analyse:

0,1174 g Substanz ergaben 0,3034 g Kohlensäure und 0,0622 g Wasser.

Berechnet für $C_8H_8O_2$:	Gefunden:
C = 70,59 %	C = 70,48 %
H = 5,88 „	H = 5,92 „

Für die Entstehung der Phenylessigsäure liess sich anfangs keine genügende Erklärung finden, bis ich schliesslich bemerkte, dass bei der Erhitzung der α-Phenoxyzimmtsäure neben Kohlensäure auch noch Kohlenoxyd abgespalten wurde.

Hält man nämlich an der Öffnung des Kondensationsrohres beim Erhitzen der Säure einen angefeuchteten Streifen Palladiumchlorürpapier, so färbt sich dieser in ganz kurzer Zeit intensiv schwarz.

Der Vorgang lässt sich nun in folgender Weise leicht erklären. — Bei der Abspaltung von Kohlenoxyd aus der COOH-Gruppe findet gleichzeitig eine Umlagerung unter Auflösung der doppelten Bindung statt und es entsteht Phenylessigsäurephenolester.

$$C_6H_5CH = \underset{\displaystyle OC_6H_5}{\overset{|}{C}} - COOH = C_6H_5CH = \underset{\displaystyle OC_6H_5}{\overset{|}{C}} . OH + CO$$

$$= C_6H_5 . CH_2 . COOC_6H_5$$

Dieser Körper kann nun bei der hohen Temperatur zum Teil in Phenol und Phenylessigsäure gespalten werden, da sich gleichzeitig immer etwas Wasser bildet.

Es müsste also in dem Reaktionsprodukt auch noch Phenylessigsäurephenolester enthalten sein. Und tatsächlich scheint dies auch der Fall zu sein.

Befreit man nämlich das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit verdünnter, wässeriger Natronlauge von vorhandener Säure und von Phenol und äthert die alkaliunlösliche Substanz aus, so erhält man nach Verdampfen des Äthers einen neutral reagierenden Rückstand, welcher nach der Destillation unter vermindertem Druck, am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali gekocht, nochmals nicht unbeträchtliche Mengen an Phenol und Phenylessigsäure liefert.

Ich habe die Gesamtmengen an Phenol und Phenylessigsäure, die ich bei genau gleicher Arbeitsweise erhalten habe, zur Wägung gebracht und dabei folgende Resultate erhalten.

Aus jedesmal 20 g α-Phenoxyzimmtsäure erhielt ich an:

	Phenylessigsäure:	Phenol:
1.	1,2 g	1,5 g
2.	1,3 g	1,62 g
3.	1,28 g	1,43 g

Nachweis von Kohlenoxyd aus α-Phenoxyzimmtsäure.

Zum Auffangen des Kohlenoxydgases, das sich aus der α-Phenoxyzimmtsäure beim Erhitzen abspaltet, bediente ich mich folgenden Apparates. Es wurde eine weite Glasröhre aus Hartglas, die an einem Ende zugeschmolzen war, bis zu ³/₄ ihres Inhaltes mit Natriumbicarbonat angefüllt und durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure mit einem schräg nach oben gerichteten Fraktionierkolben, in welchem die α-Phenoxyzimmtsäure gegeben wurde, luftdicht verbunden. Das Kondensationsrohr des Fraktionierkolbens stand durch eine geeignete Glasröhre wiederum luftdicht mit einem Stickstoffabsorptionsapparat in Verbindung, der mit 50 % Kalilauge angefüllt war.

Durch Erhitzen des Natriumbicarbonats wurde nun ein Kohlensäurestrom entwickelt. Nachdem alle Luft durch die Kohlensäure aus dem Apparat vollkommen verdrängt war, was daran zu erkennen war, dass sich über der Kalilauge kein Luftvolumen mehr ansammelte, wurde die α-Phenoxyzimmtsäure im Ölbade auf 260° erhitzt.

So erhielt ich aus 5 g α-Phenoxyzimmtsäure an Kohlenoxydgas:

1. 66,4 ccm,
2. 64,6 ccm,
3. 65,8 ccm.

Das Mittel aus diesen drei Bestimmungen wäre 65,6 ccm Kohlenoxyd bei 0° und 760 mm.

Durch Umrechnung dieses Wertes finde ich folgendes Ergebnis:

20 g α-Phenoxyzimmtsäure ergeben dann 262,4 ccm CO.

Diese wiegen 0,3257 g.

0,3257 g CO entsprechen aber 2,466 g Phenylessigsäurephenolester; und 2,466 g Phenylessigsäurephenolester hinwiederum 1,49 g Phenylessigsäure und 1,17 g Phenol.

Gefunden habe ich bei der Darstellung von ω-Phenoxystyrol aus drei Bestimmungen:

an Phenylessigsäure im Mittel 1,26 g
und an Phenol 1,54 g.

Diese Zahlen stimmen in Anbetracht der Versuchsfehler ziemlich gut überein, und man kann wohl daraus mit ziemlicher Sicherheit den Schluss ziehen, dass die Entstehung des Phenylessigsäurephenolesters resp. seiner Komponenten durch die Kohlenoxydabspaltung in der von mir bei ω-Phenoxystyrol angegebenen Weise bewirkt wird.

Darnach zerfällt die α-Phenoxyzimmtsäure beim Erhitzen in 50 % ω-Phenoxystyrol, 13—14 % Phenylessigsäurephenolester und 13—14 % CO. Der Rest verharzt.

Nachweis des Kohlenoxydes aus α-Phenoxyzimmtsäure.

Zum Beweise, dass das erhaltene Gas auch wirklich Kohlenoxyd war, wurde ein Teil des gesammelten Gases in eine mit frischem Ochsenblut gefüllte Flasche eingeleitet, deren Öffnung in eine mit Blut gefüllte Wanne eingetaucht war; alsdann wurde die gut verkorkte Flasche längere Zeit kräftig geschüttelt und der Inhalt spektralanalytisch untersucht.

Es zeigten sich deutlich die für Kohlenoxyd charakteristischen dunklen Streifen, die auch nach zweitägigem Stehen und nach Zusatz von Schwefelammonium unverändert geblieben waren, während beim reinen Blut diese Streifen nach Zusatz von Schwefelammonium verschwinden beziehungsweise zusammenfallen.

Ein anderer Teil des Gases wurde durch eine fein ausgezogene Glasröhre geleitet und zur Entzündung gebracht. Das Gas verbrannte mit blauer Flamme, ebenfalls eine charakteristische Eigenschaft von Kohlenoxyd. Dazu kam noch die oben bereits erwähnte Palladiumreaktion.

Phenylessigsäurephenolester.

$C_6H_5 . CH_2 . COO C_6H_5 .$

Meine Versuche Phenylessigsäurephenolester aus dem Reaktionsprodukt, welches ich durch Erhitzen der α-Phenoxyzimmtsäure erhalten hatte, durch sorgfältigste Destillation unter vermindertem Druck, sowie

auch durch starke Abkühlung zu isolieren, blieben erfolglos.

Da nun Phenylessigsäurephenolester in der Literatur nicht beschrieben ist, so habe ich mir diesen Körper, um seine Eigenschaften und seinen Siedepunkt kennen zu lernen, auf folgende Weise dargestellt:

Zunächst stellte ich mir Phenylessigsäurechlorid dar nach Angabe von R. Anschütz.[1]

Es wurden 15 g Phenylessigsäure in 30 g trockenem Chloroform in einem vorher gut getrockneten mit Rückflusskühler verbundenen Kolben gelöst und zu der stark abgekühlten Lösung auf einmal 23 gr Phosphorpentachlorid zugegeben. Als die Reaktion ungefähr beendet war, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelte. Hierauf wurde das Ganze in einem Fraktionierkolben unter stark vermindertem Druck destilliert, wobei die Vorlage mit einem aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältegemisch stark abgekühlt wurde.

Nachdem Chloroform und Phosphoroxychlorid abdestilliert waren, ging unter 12 mm Druck bei 95,5—96 ^{0} die Gesamtmenge an Phenylessigsäurechlorid über. Dieses stellte eine farblose Flüssigkeit dar.

Die Ausbeute war fast quantitativ.

Die weitere Verarbeitung dieses Körpers zu Phenylessigsäurephenolester erfolgte nach der

1) Ber. 20, 1389 (1887.)

Schotten-Baumann'schen Reaktion, indem 6 g krystallisiertes Phenol in destilliertem Wasser gelöst und mit 10 g Phenylessigsäurechlorid vermischt wurden. Dann wurde das Ganze sofort mit Natronlauge alkalisch gemacht und unter Schütteln kurze Zeit gelinde erwärmt. Beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe erhielt ich eine Krystallmasse, welche an der Saugpumpe filtriert und ausgewaschen wurde.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich den Phenylessigsäurephenolester in schönen weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 42 ^{0} hatten.

Analyse:

0,130 g Substanz ergaben 0,3771 g Kohlensäure und 0,0692 g Wasser.

Berechnet: für $C_{14}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 79,24 %	C = 79,11 %
H = 5,66 „	H = 5,95 „

Alkoholisches Kali verseifte den Ester schon beim Stehen bei Zimmertemperatur zu Phenylessigsäure und Phenol.

Beim Destillieren ging der Ester ohne Zersetzung bei 158 ^{0} corr. unter 7 mm Druck constant über. Dieser Siedepunkt stimmt mit dem von ω-Phenoxystyrol fast genau überein, und daher konnte auch durch fraktionierte Destillation keine Trennung dieser Körper bewirkt werden.

Ferner wurden geringe Mengen Phenylessigsäurephenolester in reines ω-Phenoxystyrol gegeben.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur löste sich der Körper sehr bald auf, aber beim Abkühlen des Gemisches bis auf — 20 ° konnte ich keine Abscheidung des Esters wieder bewirken.

Es sei noch bemerkt, das sich bei der Darstellung von Phenylessigsäurephenolester die abfiltrierte alkalische Lösung beim Stehen an der Luft sehr bald rot bis dunkelrot färbte.

O. Kippe schreibt eine gleiche Eigenschaft dem ω-Phenoxystyrol zu. Ich möchte diese Färbung bei letzterem Körper auf die Verunreinigung zurückführen, denn das von mir dargestellte, nach dem Behandeln mit alkoholischem Kali vollständig rein erhaltene ω-Phenoxystyrol blieb selbst nach längerem Stehen farblos, während der unreine Körper schon innerhalb 1—2 Tagen, manchmal sogar in wenigen Stunden rötliche Färbung zeigte.

Ueber die Aufspaltung von ω-Phenoxystyrol mit alkoholischem Kali unter Druck.

A. Mit überschüssigem alkoholischem Kali.

Temperatur 140—150°.

Die Aufspaltung von ω-Phenoxystyrol war in der Weise gedacht, dass durch die Einwirkung von alkoholischem Kali unter Druck die Elemente des Wassers angelagert würden, wodurch eine Spaltung in Phenol und Phenylacetaldehyd bewirkt würde.

$$C_6 H_5 O CH = CH . C_6 H_5 + HOH =$$
$$C_6 H_5 OH + CHO . CH_2 . C_6 H_5.$$

Der entstehende Phenylacetaldehyd würde dann bei weiterer Einwirkung teils oxydiert, teils reduziert werden, und es müssten Phenylessigsäure und Phenyläthylalkohol entstehen nach folgender Formel:

$$2\,C_6H_5\,CH_2\,CHO + KOH =$$
$$C_6H_5\,.\,CH_2\,COOK + C_6H_5\,CH_2\,.\,CH_2\,OH.$$

Zu dem Versuche wurden 10 g ω-Phenoxystyrol mit 20 g gepulvertem Ätzkali und 40 g Alkohol in einem kupfernen Autoklaven von 150 ccm Inhalt 24 Stunden lang im Ölbade auf 140—150° erhitzt. Der Autoklaveninhalt besass einen eigentümlichen, stark aromatischen Geruch. Er wurde mit viel Wasser, ungefähr dem achtfachen Volumen, versetzt, wobei starke Trübung auftrat, und sodann wiederholt ausgeäthert.

Der Einfachheit halber werde ich im Folgenden stets den ätherischen, alkaliunlöslichen Auszug mit A und die wässerige alkalische Lösung mit B bezeichnen.

Lösung A wurde zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt und sodann über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus einem geeigneten Fraktionierkolben destilliert. Die Temperatur stieg ziemlich schnell bis auf 190°, wobei nur wenige Tropfen einer farblosen, stark aromatisch riechenden Substanz hauptsächlich zwischen 130° und 150° übergingen. Bei der weiteren Destillation erhielt ich bei 190—240° eine ebenfalls farblose, stark aromatisch riechende Substanz, in der ich

Phenyläthylalkohol vermutete, dessen Siedepunkt nach H. v. Soden[1] bei 219° liegt.

Eine Wägung dieser Fraktion ergab 0,42 g Substanz.

Von 240° an stieg die Temperatur sehr schnell und ich erhielt bei 300—310° 2 g Substanz, die sich bei näherer Untersuchung als unverändert gebliebenes ω-Phenoxystyrol erwies.

Im Kolben verblieben geringe Mengen eines harzigen, nicht destillierbaren Produktes.

Diese Aufspaltung wurde noch zweimal unter denselben Bedingungen wiederholt. Das Resultat war jedesmal das gleiche. Aus diesen drei Versuchen erhielt ich schliesslich 1,4 g Substanz von dem Siedepunkt 180—240°.

Diese Fraktion wurde von mir noch viermal mit aller Vorsicht destilliert, wobei ich am Ende 0,9 g Substanz erhielt von dem engeren Siedepunkt 210—230°.

Auch hierbei konnte ich keinen konstanten Siedepunkt erreichen.

Ich hoffte den Phenyläthylalkohol aus dieser Fraktion durch Darstellung der Phenylurethanverbindung isolieren zu können.

Das Urethan des Phenyläthylalkohol wurde von H. Walbaum[2] dargestellt durch Vermischen des Alkohols mit Phenylisocyanat.

1) B. 33 II 1723.
2) B. 33 II 2300. (1900.)

Es bildet sich unter schwacher Selbsterwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Flüssigkeit fest wird.

Ich habe nun die erhaltenen 0,9 g Substanz in derselben Weise mit der berechneten Menge Phenylisocyanat behandelt, jedoch blieb der Körper selbst nach mehrtägigem Stehen unter öfterem Schütteln unverändert. Auch bei mehrstündigem Erhitzen in siedendem Wasser konnte ich keine Veränderung bemerken.

Die alkalische Lösung B untersuchte ich hierauf auf Phenol und Phenylessigsäure.

Ich leitete in die Lösung Kohlensäure, bis alles Phenol in Freiheit gesetzt war und ätherte die Lösung im Scheidetrichter aus. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand destilliert.

Ich erhielt 0,8 g Phenol, welches in der Vorlage bald zu farblosen Krystallen erstarrte.

Die von Phenol befreite klare wässerige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ebenfalls im Scheidetrichter ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers verblieb ein ganz minimaler Rückstand von charakteristischem, stark aromatischem an Phenylessigsäure erinnerndem Geruch. Der Rückstand war in verdünnter Natriumcabonatlösung löslich; jedoch konnte wegen der äusserst geringen Menge die Säure als Phenylessigsäure nicht identifiziert werden.

B. Mit überschüssigem Alkali. Temperatur 180-190°.

Da ich bei der Aufspaltung von ω-Phenoxystyrol bei den vorigen Versuchen noch stets unverändertes ω-Phenoxystyrol erhalten hatte erneuerte ich die Versuche, wobei ich die Mengenverhältnisse beibehielt, die Temperatur des Ölbades jedoch auf 180—190 ° steigerte.

Den Autoclaveninhalt behandelte ich in der gleichen Weise, wie bei dem ersten Versuche. Dabei erhielt ich aus 20 g ω-Phenoxystyrol aus Lösung B an Phenol 4,8 g.

Phenylessigsäure war nicht nachzuweisen.

Aus Lösung A erhielt ich nach Verdampfen des Äthers folgende Fraktionen:

130—150 ° 0,6 g
190—240 ° 4,0 g
300—310 ° 0,5 g

Die erste Fraktion enthielt, wie ich später nachgewiesen habe, Styrol.

Die zweite Fraktion habe ich unter grösster Sorgfalt wiederholt destilliert, doch konnte ich auch dieses Mal keinen constanten Siedepunkt erreichen. Ebenso liess sich Phenyläthylalkohol beim Behandeln der Fraktion mit Phenylisocyanat als Urethan nicht nachweisen.

Allerdings erhielt ich beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in kochendem Wasser nach drei Stunden Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 274,5 °

zeigten. Die Analyse sowie der Schmelzpunkt ergaben, dass der erhaltene Körper Triphenylcyanat war, welcher durch Polymerisation von Phenylisocyanat entstanden war.

Analyse:

0,0914 g Substanz ergaben 0,2350 Kohlensäure und 0,0384 g Wasser.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N_3$:	Gefunden
C = 70,5 %	C = 70,12 %
H = 4,2 „	H = 4,69 „

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet	Gefunden
N = 11,9 %	11,85 %

C. Mit überschüssigem Alkali. Temperatur 225-235°

Diesen Versuch führte ich mit 10 g ω-Phenoxystyrol aus.

Das Resultat war ein ganz anderes.

Aus Lösung A erhielt ich nach Verdampfen des Äthers bei 130—150° 1,4 g einer wasserklaren, farblosen, stark aromatisch riechenden Substanz.

Die Temperatur ging dann sehr schnell in die Höhe, so dass das Thermometer von 360° nicht mehr ausreichte. Zwischen 190° und 230° ging diesesmal nur ganz wenig über, während ich bei dieser Temperatur bei dem vorhergehenden Versuche 2 g Substanz erhalten hatte. Dagegen stellte

der Rückstand im Kolben den grössten Teil des Reaktionsproduktes dar.

Ein Versuch, aus diesem hochsiedenden Anteil durch Erhitzen unter Druck eine Fraktion zu erhalten, verlief resultatlos. Es verblieb im Kolben nach dem Erkalten eine gelbbraun gefärbte harte, spröde, glasige Masse, so dass ich anfangs vermutete, bei der hohen Temperatur sei völlige Verharzung eingetreten. Als ich jedoch diesen festen Rückstand nochmals mit freier Flamme erhitzte, destillierte ganz allmählich eine wasserklare Flüssigkeit über, die fast denselben Geruch der ersten Fraktion zeigte. Bei einer nochmaligen Destillation ging der grösste Teil dieser Flüssigkeit bei 144—145^0 fast konstant über. Eine nähere Untersuchung ergab, dass die Verbindung Styrol war. Zur sicheren Charakterisierung stellte ich durch Einwirkung von Brom das Dibromid dar.

Die Bildung von Styrol entspricht hier der Entstehung von o-Oxystyrol, welches R. Störmer und B. Kahlert[1] aufgefunden haben, bei der Aufspaltung von Cumaron mittelst alkoholischen Kalis.

Styroldibromid.

Diese Einwirkung von Brom erfolgte nach den Angaben von Zincke.[2] Es wurde 1 g des erhaltenen Körpers im doppelten Volumen Äther gelöst und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz

1) B. Kahlert, Inaug.-Diss. Rostock 1902 pag. 43, Ber. 35 II, 1632.

2) Annalen 216, 288 (1883.)

gut abgekühlt. Alsdann wurden unter Umschütteln 1,7 g Brom ganz allmählich in kleinen Tropfen zugesetzt. Anfangs entfärbte sich das Brom sofort, jedoch trat gegen Ende der Reaktion eine dauernde schwache Gelbfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieben weisse, nadelförmige Krystalle. Dieselben zeigten nach zweimaligem Umkrystallisieren den von Zincke für Styroldibromid angegebenen Schmelzpunkt 74—74,5°.

Somit war bewiesen, dass sich aus dem ω-Phenoxystyrol beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Kali bei 225—235° unter Druck Styrol gebildet hatte, welches zu Metastyrol polymerisiert worden war.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass in der Fraktion, die ich bei 130—150° erhalten hatte, ebenfalls Styrol enthalten sei. Ein Versuch mit Permanganatlösung ergab, dass eine ungesättigte Verbindung vorlag. Ein bis zwei Tropfen des Körpers wurden mit einer stark verdünnten Permanganatlösung kräftig geschüttelt.

Es trat sofort ein Umschlag in der Farbe ein und nach kurzer Zeit bildete sich ein brauner Niederschlag.

Daher wurde die Flüssigkeit nochmals destilliert und der bei 143—146° übergehende Anteil in der oben beschriebenen Weise mit Brom behandelt. Es wurde auch hier das Dibromid vom Schmelzpunkt 74—74,5° erhalten.

Die Entstehung von Styrol lässt sich einmal in der Weise erklären, dass durch die Einwirkung

von alkoholischem Kali durch den auftretenden Wasserstoff ω-Phenoxystyrol in Styrol und Phenol gespalten wird.

$$C_6H_5CH = CH . OC_6H_5 + 2H$$
$$= C_6H_5CH = CH_2 + C_6H_5OH.$$

Zweitens konnten sich an ω-Phenoxystyrol die Elemente des Wassers angelagert haben, wobei sich Phenol abspaltet und Phenylacetaldehyd gebildet wird. Letzterer wird sodann durch den auftretenden Wasserstoff zu Phenylaethylalkohol reduciert und aus diesem wird nun Wasser abgespalten.

I. $C_6H_5O . CH = CH . C_6H_5 + H_2O =$
$C_6H_5OH + CHO . CH_2 . C_6H_5.$

II. $2 C_6H_5 . CH_2CHO + KOH$
$= C_6H_5CH_2COOK + C_6H_5CH_2CH_2OH.$

III. $C_6H_5CH_2CH_2OH - H_2O = C_6H_5CH = CH_2.$

Da vermutet wurde, der gebildete Phenyläthylalkohol habe unter dem Einflusse von überschüssigem alkoholischem Kali Wasser abgespalten, so wurde die Aufschliessung von ω-Phenoxystyrol nochmals wiederholt aber mit der berechneten Menge von Ätzkali.

D. Aufschliessung von ω-Phenoxystyrol mit der berechneten Menge Ätzkali bei 180-190° unter Druck.

Es wurden jedesmal 10 g ω-Phenoxystyrol mit 4,3 g Ätzkali und 40 g Alkohol im Autoclaven auf 180—190° 36 Stunden lang erhitzt.

Diese Aufspaltung wurde dreimal versucht mit dem stets gleichen Resultate.

Ich erhielt aus diesen drei Versuchen aus Lösung B 6,2 g Phenol.

Phenylessigsäure war nicht nachzuweisen.

Lösung A wurde nach Verdampfen des Äthers unter gewöhnlichem Drucke bis 150° destilliert. In diesem Destillat waren geringe Mengen Styrol als Styroldibromid nachzuweisen.

Der im Kolben verbleibende Rest wurde unter vermindertem Druck weiter destilliert. Hierbei ging fast die gesamte Flüssigkeit zwischen 96° und 103° bei 10 mm Druck über, und ich erhielt 8,5 g einer farblosen, aromatisch riechenden, stark lichtbrechenden Flüssigkeit.

Im Kolben verblieb ein geringer harziger Rückstand.

Versuche in diesem Destillationsprodukte Phenyläthylalkohol durch Behandeln mit Phenylisocyanat als Urethan nachzuweisen, blieben auch jetzt noch erfolglos.

Es musste demnach die Aufspaltung in anderer Weise vor sich gegangen sein. Die Untersuchungen haben ergeben, dass das Destillationsprodukt höchst wahrscheinlich in der Hauptsache aus

Phenylvinyläthyläther

$$C_6H_5CH = CHOC_6H_5$$

besteht. Dieser Körper könnte dadurch entstanden sein, dass ω-Phenoxystyrol in Phenol und Phenylacetylen gespalten wird.

An dieses lagert sich Alkohol an.

Der chemische Vorgang wäre folgender:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{r} C_6H_5O.CH \\ \| \\ C_6H_5CH \end{array} = C_6H_5OH + \begin{array}{l} CH \\ ||| \\ C.C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH \\ ||| \\ C.C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} O-C_2H_5 \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH.OC_2H_5 \\ \| \\ CH.C_6H_5 \end{array}$$

Nach den Angaben von N e f [1] bildet sich Phenylvinyläthyläther aus Phenylacetylen und überschüssigem alkoholischen Kali durch Erhitzen auf 140—150°.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird dieser Äther in Phenylacetaldehyd und Alkohol gespalten.

Das von mir erhaltene Destillationsprodukt wurde deshalb nach N e f's Angaben mit 2 Teilen verdünnter Schwefelsäure 1:5 eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit trat der dem Phenylacetaldehyd eigene angenehme Geruch auf. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Äther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Äthers der Rückstand mit einer konzentrierten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium versetzt und kräftig geschüttelt. Es bildete sich sofort ein Krystallbrei der Doppelverbindung von Phenylacetaldehyd mit Natriumbisulfit

$$C_6H_5CH_2CHO + HSO_3Na = C_6H_5CH_2CH\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown SO_3Na \end{array}$$

Nachdem das Ganze noch einige Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt war, wurde der

---

1) Annalen 308, 270. (1899.)

Krystallbrei auf der Nutsche abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Ich erhielt so ein rein weisses, krystallinisches Pulver. Dieses wurde in wenig Wasser gelöst und mit Soda bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt.

Beim Erwärmen der Flüssigkeit bildeten sich ölige Tropfen, die sich nach kurzem Stehen zu Boden setzten. Der so frei gewordene Phenylacetaldehyd wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeäthert.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine farblose, flüssige Verbindung, die den charakteristischen starken Geruch des Phenylacetaldehyds besass. Zur genauen Identifizierung wurde das Semicarbazon dargestellt.

Es wurden berechnete Mengen von Phenylacetaldehyd, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholisch wässeriger Lösung zusammengegeben.

Das Semicarbazon schied erst als ölige Verbindung aus, erstarrte aber bald zu einer festen teilweise krystallinen Masse.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich den Schmelzpunkt 153°. Denselben Schmelzpunkt giebt Auwers[1] für das Semicarbazon des Phenylacetaldehyd an.

Beim Kochen des Destillationsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure geht jedoch die Abspaltung von Phenylacetaldehyd nicht ganz quantitativ vor sich. Ich erhielt nämlich aus dem von der festen

1) Ber. 36, 3911 (1903).

Bisulfitverbindung befreiten Filtrate durch Ausäthern und Verdunsten des Äthers einen farblosen, sehr stark aromatisch riechenden, öligen Rückstand, der bei einer nochmaligen Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure keinen Phenylacetaldehyd abspaltete.

Der Körper wurde unverändert wiedererhalten. Wegen der geringen Menge, die ich an diesem Produkt erhielt, musste von einer näheren Untersuchung Abstand genommen werden.

Auf eine Verunreinigung lassen auch die Analysen schliessen, die ich von dem Destillationsprodukte machte. Ich konnte keine auf Phenylvinyläthyläther stimmende Kohlenwasserstoffbestimmung erhalten. Während der Wasserstoff-Gehalt einigermassen stimmte, erhielt ich an Kohlenstoff ungefähr 1,5 % zu wenig.

Analysen.

1. 0,1438 g Substanz ergaben 0,4203 g Kohlensäure und 0,1110 g Wasser.

2. 0,1618 g Substanz ergaben 0,4713 g Kohlensäure und 0,121 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O$:	Gefunden
C = 81,08 %	1. C = 79,71 %
H = 8,1 „	H = 8,51 „
	2. C = 79,44 „
	H = 8,36 „

Aldehydreaktionen des Äthers.

Die Spaltung des Äthers in Phenylacetaldehyd und Alkohol scheint sehr leicht vor sich zu gehen. Schon beim Erhitzen mit Wasser trat Zersetzung ein, was mit den Angaben von E. Erlenmeyer[1] übereinstimmt.

Beim Erwärmen einiger Tropfen des Äthers mit ammoniakalischer Silberlösung trat innerhalb kurzer Zeit Braunfärbung ein.

Fuchsinschweflige Säure rötete sich beim Stehen in der Kälte innerhalb einer Stunde. Die Intensität der Farbe steigerte sich bei langem Stehen bis zu tiefem Rot.

Fehling'sche Lösung wurde beim Erwärmen sehr bald reduciert.

Mit einer konzentrierten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium geschüttelt, bildeten sich in einigen Stunden Krystalle der Doppelverbindung, die mit Natriumcarbonatlösung erwärmt, den charakteristischen Geruch des Phenylacetaldehyd zu erkennen gaben.

Versuch Phenylacetylen nachzuweisen.

Wenn sich der Phenylvinyläthyläther, wie angenommen wurde, aus Phenylacetylen gebildet hatte, so war es leicht möglich, dass in der ersten niedrig siedenden Fraction neben Styrol auch noch Phenylacetylen enthalten war. Deshalb versuchte

1) B. 14. 1868. (1881.)

ich durch Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag zu erhalten.

Es wurden in einem Reagensglase 0,5 ccm der Fraction von dem Siedepunkte 130—150° mit ammoniakalischer Silberlösung vorsichtig geschüttelt.

Es war jedoch kein Niederschlag zu erhalten.

Verhalten des Phenylacetaldehyds gegen alkoholisches Kali unter Druck.

Da auch angenommen werden konnte, Phenylacetylen habe sich aus Phenylacetaldehyd durch Wasserabspaltung gebildet,

$$C_6H_5CH_2CHO - H_2O = C_6H_5 . C \equiv CH$$

so war es interessant zu wissen, ob reiner Phenylacetaldehyd beim Behandeln mit alkoholischem Kali unter Druck dieselben Reaktionserscheinungen liefern würde.

Es wurden deshalb 10 g Phenylacetaldehyd mit 5 g pulverisiertem Ätzkali und 30 g Alkohol im Autoclaven 36 Stunden bei 190° im Ölbade erhitzt. Nach dieser Zeit stellte der Autoclaveninhalt eine gelbliche Flüssigkeit mit bläulicher Fluorescenz dar, in welcher sich grosse nadelförmige Krystalle abgeschieden hatten. Die Krystalle wurden auf einer Nutsche abgesaugt, mit mässig verdünntem Alkohol ausgewaschen und in siedendem Äther gelöst.

Beim Verdunsten des Äthers bildeten sich prachtvolle, weisse, rhombische Krystalle von ausserordentlichem Lichtbrechungsvermögen. Der Schmelzpunkt lag bei 170—171°

Die Ausbeute betrug 2,3 g.

Der Körper war in Äther und absolutem Alkohol schwer löslich, dagegen leicht löslich in Benzol.

Die Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, sowie die Eigenschaften des Körpers ergaben, dass die entstandene Verbindung 1, 3, 5 Triphenylbenzol war.

Analyse:

0,1384 g Substanz ergaben 0,466 g Kohlensäure und 0,07267 g Wasser.

Berechnet für $C_{24}H_{18}$:	Gefunden
C = 94,11 %	C = 93,97 %
H = 5,88 „	H = 6,01 „

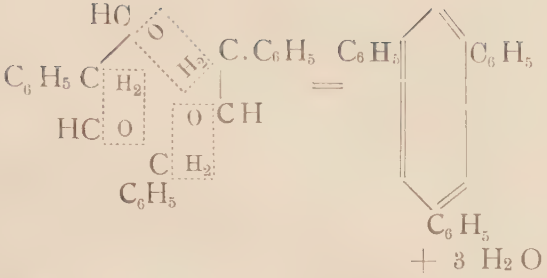
Die Molekularbestimmung wurde durch Siedepunktserhöhung in Benzol ausgeführt.

0,5558 g Substanz in 12,09 g Benzol gelöst ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0,39°

Berechnet:	Gefunden:
306	318

Die Entstehung von 1, 3, 5 Triphenylbenzol

aus Phenylacetaldehyd lässt sich in der Weise leicht erklären, dass durch die Einwirkung von alkoholischem Kali drei Moleküle Phenylacetaldehyd unter Austritt von drei Molekülen Wasser zusammentreten, wobei sich ein Benzolring bildet.



Aus Phenylacetaldehyd entsteht also durch Alkalien dasselbe Condensationsprodukt, das aus Acetophenon mit sauren Condensationsmitteln sich bildet.[1]

Zur weiteren Untersuchung der entstandenen Reaktionsprodukte wurde die von den Krystallen befreite alkoholische Lösung im Scheidetrichter mit der zehnfachen Menge destillierten Wassers versetzt und mehrfach ausgeäthert.

Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Natriumsulfat entwässert und der Äther verdampft. Der Rückstand enthielt keine niedrig siedenden Produkte wie bei ω-Phenoxystyrol.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging erst bei 156—160° eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, während im Kolben ein Rückstand verblieb, der bei näherer Untersuchung neben harzigen Bestandteilen geringe Mengen 1, 3, 5 Triphenylbenzol enthielt.

Durch wiederholte Destillation im Vacuum wurde die anfangs gelbliche Flüssigkeit farblos und zeigte alsdann den constanten Siedepunkt 157—158° corr. bei 8 mm Druck.

1) Claisen, Ber. 31. 1020 (1898), Claus, J., pr. (2) 41, 406 (1890).

Ausbeute 1,8 – 2 gr.

Der Körper war sehr stark lichtbrechend. Eine verdünnte Permanganatlösung wurde in der Kälte nicht sofort reduziert.

Es musste somit eine gesättigte Verbindung vorliegen.

Eine Analyse und eine Molekulargewichtsbestimmung ergaben, dass auch diese Verbindung ein Kohlenwasserstoff war von der Zusammensetzung $C_{16}\ H_{16}$.

Analyse.

0,1478 g Substanz ergaben 0,5012 g Kohlensäure und 0,0969 g Wasser.

Berechnet für $C_{16}H_{16}$:	Gefunden
C = 92,31 %	C = 92,48 %
H = 7,69 „	H = 7,33 „

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in alkoholischer Lösung durch Siedepunktserhöhung ausgeführt.

1,2556 g Substanz in 10,795 g Alkohol gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,625°.

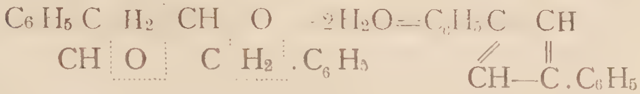
Berechnet für $C_{16}H_{16}$:	Gefunden
208	217,7

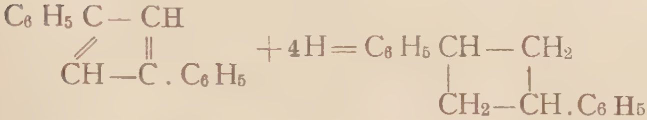
Dieser flüssige Kohlenwasserstoff könnte Diphenyltetramethylen sein von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,CH - CH_2 \\ \qquad\quad\ \ | \qquad\ \ | \\ \qquad\ \ CH_2 - CH.C_6H_5 \end{array}$$

Er dürfte dadurch entstanden sein, dass zwei Moleküle Phenylacetaldehyd unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser zusammentreten.

Dadurch entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, welcher bei der Reaktion durch den auftretenden Wasserstoff in eine gesättigte Verbindung übergeht.

I. 

II. 

Dass diese Verbindung vorliegt, liesse sich vielleicht dadurch beweisen, dass man durch Oxydation eine Tetramethylendicarbonsäure erhielte. Ich habe diesen Versuch nicht mehr ausgeführt, da er mich zu weit von meiner eigentlichen Arbeit abführen würde.

Die von den Kohlenwasserstoffen befreite wässerige alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und im Scheidetrichter mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten des Äthers verblieb eine zähe fadenziehende Masse. Dieselbe war in stark verdünnter Natronlauge, sowie in Sodalösung klar löslich. Beim Ansäuern mit Salzsäure trat eine milchige Trübung auf. Die Verbindung schied sich erst ölig aus, erstarrte jedoch beim Schütteln sofort zu einer festen Masse.

Diese war in Alkohol leicht löslich.

Auf Zusatz von Wasser wurden aus der alkoholischen Lösung schöne weisse Nadeln abgeschieden. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte es sich, dass die Substanz nicht einheitlich war. Durch fractionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhielt ich zwei verschiedene sehr schön krystalli-

sierende Verbindungen, von denen die eine den constanten Schmelzpunkt 176° zeigte, während die andere bei viermaligem Umkrystallisieren schon bei 96° schmolz. Auch hier habe ich eine genaue Untersuchung der beiden Körper nicht mehr unternommen. Die Ausbeute war so gering, dass ich sogar auf eine Analyse verzichten musste.

Dieses Verhalten von Phenylacetaldehyd gegen alkoholisches Kali beweist, dass sich bei der Aufspaltung von ω-Phenoxystyrol mit alkoholischem Kali Phenylacetaldehyd intermediär nicht gebildet haben kann, da die hieraus entstehenden ringförmigen Körper nicht erhalten wurden. Es dürfte daher die Anschauung richtig sein, dass Phenylacetylen direkt aus ω-Phenoxystyrol in der angegebenen Weise entstanden ist. Es müsste denn sein, dass Phenylacetaldehyd in statu nascendi ein anderes Verhalten gegen alkoholisches Kali aufweise.

Über das Verhalten von ω-Phenoxystyrol beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Behandelt man ω-Phenoxystyrol mit verdünnten Säuren, so tritt eine Spaltung des Körpers in Phenol und Phenylacetaldehyd ein. Während das Phenol fast quantitativ erhalten werden konnte, war die Ausbeute an Phenylacetaldehyd sehr gering.

In der Hauptsache trat Verharzung ein.

5,0 g ω-Phenoxystyrol wurden mit verdünnter Schwefelsäure im Verhältnis 1 : 5 zwei Stunden lang in einem geeigneten Kölbchen am Rückflusskühler

gekocht. Schon nach kurzer Zeit war eine Abspaltung von Phenylacetaldehyd an dem auftretenden Geruche bemerkbar. Nach dem Erkalten wurde das Ganze im Scheidetrichter ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung in der Schüttelmaschine mehrere Stunden geschüttelt und die Flüssigkeit sodann ausgeäthert.

Hierauf wurde die Natriumbisulfitlösung mit Natriumcarbonat stark alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Durch Ausäthern des Destillationsproduktes erhielt ich 0,7 g an Phenylacetaldehyd.

Der ätherischen Lösung wurde durch wiederholtes Schütteln mit verdünnter Natronlauge Phenol entzogen. Die erhaltene Menge Phenol betrug 2,1 g. Der Ätherrückstand enthielt eine feste, harzige Masse.

Ein weiterer Versuch ω-Phenoxystyrol aufzuspalten, wurde in folgender Weise angestellt:

5,0 g ω-Phenoxystyrol wurden mit dem doppelten Volumen Eisessig, welcher mit trockner Salzsäure gesättigt war, vermischt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 1—2 Stunden wurde die anfangs farblose Mischung grün, nach längerem Stehen braun.

Das Ganze wurde mit Wasser verdünnt und in derselben Weise behandelt, wie es vorher bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure angegeben wurde. Auch bei dieser Reaktion hatte sich Phenol quantitativ abgespalten.

Phenylacetaldehyd war in noch geringerem Masse vorhanden, wie bei der vorhergehenden Aufspaltung mit verdünnter Schwefelsäure.

Hauptsächlich erhielt ich eine spröde, braune Masse, mit der nichts anzufangen war.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass sich aus dem Phenylacetaldehyd β-Phenylnaphtalin[1] gebildet habe, wurde das erhaltene harzige Produkt der Wasserdampfdestillation unterworfen. In der Vorlage war jedoch kein β-Phenylnaphtalin nachzuweisen.

Reduction von ω-Phenoxystyrol mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung.

Zur Reduktion von ω-Phenoxystyrol wurden 6 g Substanz in einem geeigneten Kolben, welcher mit einem langen Rückflusskühler verbunden war, mit 100 g siedendem Alkohol vermischt. Zu der heissen Lösung wurden 4 g metallisches Natrium in Drahtform auf einmal hinzugegeben. Die Reaktion verlief sehr stürmisch. Sobald in der Lösung kein metallisches Natrium mehr zu sehen war, wurde das Reaktionsprodukt mit viel destilliertem Wasser versetzt und im Scheidetrichter ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols mit einer konzentrierten Kochsalzlösung wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand

1) Vgl. Zincke, Ann. 216, 302 (1883), 226, 47 (1884), 240, 137, (1887).

destilliert. Bei 135—139 ° ging eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit über. Im Kolben verblieb eine harzige, nicht destillierbare Masse. Die erhaltene Fraktion wurde einer zweiten Destillation unterworfen und ich erhielt bei 135 ° konstanten Siedepunkt.

Die Ausbeute betrug 2,1 g.

Die Flüssigkeit erkannte ich als Äthylbenzol. Zur Identifizierung stellte ich Äthylbenzolsulfamid dar, indem ich nach den Angaben von Leo Lempotowski[1] auf siedendes Äthylbenzol allmählich ein gleiches Volumen konzentrierte Schwefelsäure einwirken liess. Ich erhielt so die p-Äthylbenzolsulfonsäure.

Das Bariumsalz dieser Säure wurde durch Kochen mit Kaliumsulfat in das Kaliumsalz umgesetzt. Durch Zusammenreiben des trockenen Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid bildete sich Äthylbenzolsulfochlorid, welches durch Behandeln mit konzentriertem Ammoniak in das Sulfamid übergeführt wurde. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich farblose Blättchen, die, wie verlangt den Schmelzpunkt 109 ° zeigten.

Die alkalische wässerige Lösung enthielt 1,8 g Phenol.

Somit war durch die energische Einwirkung des Wasserstoffs ω-Phenoxstyrol in Phenol und Äthylbenzol gespalten worden.

$$C_6H_5OCH = CH . C_6H_5 + 4H =$$
$$C_6H_5OH + C_6H_5CH_2CH_3$$

1) Ber. 22, 2663 (1889).

Über die Einwirkung von Brom auf ω-Phenoxystyrol.

Die Bromierung von ω-Phenoxystyrol wurde folgendermassen ausgeführt:

10 g reines ω-Phenoxystyrol wurden in einem entsprechenden Kölbchen mit dem gleichen Volumen reinen wasserfreien Äther vermischt und in einer aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältemischung auf — 15 ⁰ abgekühlt. Hierzu wurden dann 8,2 g Brom aus einem kleinen Scheidetrichter tropfenweise unter steten Umrühren und Abkühlen der Mischung gegeben.

Dabei darf die Temperatur nicht über — 5 ⁰ steigen, da sonst die Ausbeute erheblich leidet. Das Brom lagerte sich sofort an das ω-Phenoxystyrol an. Dies war an dem schnellen Verschwinden der gelben Farbe zu erkennen.

Gegen Ende der Reaktion nahm die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, die sehr lange anhielt.

Auch schieden sich aus der Flüssigkeit weisse Krystalle ab. Nach zweistündigem Stehen in der Kältemischung wurden die Krystalle abgesaugt, mit wenig Petroläther gewaschen und in Chloroform gelöst. Beim Verdunsten des Chloroforms bei Winterkälte erhielt ich derbe Krystalle, die den konstanten Schmelzpunkt 91 ⁰ zeigten.

Die Analyse ergab, dass sich an das ω-Phenoxystyrol zwei Atome Brom angelagert hatten.

$$C_6H_5O . CH = CH . C_6H_5 + 2\,Br =$$
$$C_6H_5O . CH\,Br — CH\,Br . C_6H_5$$

Analyse.

0,2504 g Substanz ergaben 0,2616 g Ag Br.

Berechnet für $C_{14} H_{12} O Br_2$:	Gefunden
Br = 44,94 %	Br = 44,46 %

Die Analyse für Brom stimmt nicht sehr genau. Dies hat seinen Grund darin, dass sich das ω-Phenoxystyroldibromid beim Stehen an der Luft sehr leicht zersetzt. Dabei entwickeln sich sehr unangenehm riechende Dämpfe, und die anfangs rein weisse Farbe des Körpers geht in gelb, bei längerem Stehen in braunrot über.

Aus der von den Krystallen befreiten öligen, grünlichen Flüssigkeit erhielt ich bei zwölfstündigem Abkühlen in einer Kältemischung nochmals nicht unbeträchtliche Mengen an ω-Phenoxystyroldibromid.

Die Ausbeute betrug insgesamt 12 g.

Der Körper ist in Äther, Benzol, Chloroform leicht löslich, schwerer löslich in Ligroin und Petroläther.

Beim Erhitzen mit freier Flamme zersetzt er sich zwischen 95° und 100° unter lebhaftem Schäumen vollständig unter Entwickelung von Bromwasserstoff zu einer schwarzen pechartigen Masse, die beim Erkalten fest wird.

ω-Phenoxystyrolmonobromid.

Diese Verbindung wurde aus ω-Phenoxystyroldibromid durch sehr vorsichtiges Erhitzen unter vermindertem Druck erhalten. Bei raschem Erhitzen trat auch hier unter Aufschäumen Zersetzung ein.

Die Destillation erfolgte unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Das Destillationsprodukt stellte eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit dar. Diese wurde mehrmals im Vakuum destilliert und ich erhielt schliesslich bei 156° unter 10 mm Druck ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches nach mehrstündigem Stehen, schneller beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich schöne, rein weisse Nadeln, die den Schmelzpunkt 60° hatten.

Der Körper krystallisiert auch in Blättchen.

Analyse.

0,1798 g Substanz ergaben 0,1232 g Ag Br.

Berechnet für $C_{14}H_{11}OBr$:	Gefunden
Br = 29,45 %	Br = 29,16 %

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock unter der liebenswürdigen, meine Studien in jeder Weise fördernden Leitung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer von mir ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, sowohl dem Direktor des chemischen Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, wie insbesondere meinem hochverehrten Professor, Herrn Dr. R. Stoermer für das dem Fortgange der Arbeit jederzeit gewidmete Interesse, sowie die mannigfachen wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank auszusprechen.